

Полупроводниковые материалы

- Основные типы полупроводниковых материалов.
- Квазихимический формализм описания дефектов.
- Полупроводниковая техника.
- Гетероструктуры и сверхрешетки.
- Квантовые точки.
- Термисторы, магнитные полупроводники.
- Термоэлектрические явления.
- Полупроводниковые лазеры.
- Проблемы и тенденции в современной химии и технологии полупроводников.

Определения

Полупроводники – материалы (кристаллы, поликристаллические и аморфные материалы, элементы или соединения) с существованием запрещенной зоны (между зоной проводимости и валентной зоной).

Следствие:

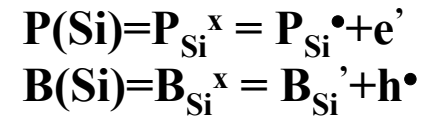
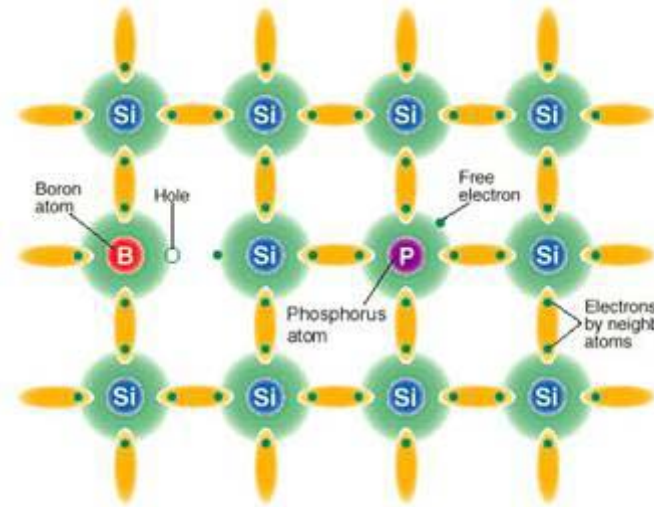
-полупроводники занимают промежуточное положение по электропроводности между металлами и диэлектриками;

-электропроводность полупроводников *падает* при понижении температуры (у металлов обычно растет).

Тип п/п	Фаза	$E_{\text{запр.}}$, эВ
A^{IV}	алмаз	5.4
	Si	1.1
	Ge	0.67
$A^{IV}B^{IV}$	SiC	3.10
$A^{III}B^V$	GaN	3.60
	GaAs	1.52
	InP	1.40
$A^{II}B^{VI}$	InSb	0.22
	ZnO	3.20
	ZnSe	2.80
	CdTe	1.51
	PbSe	0.27

Зонная теория

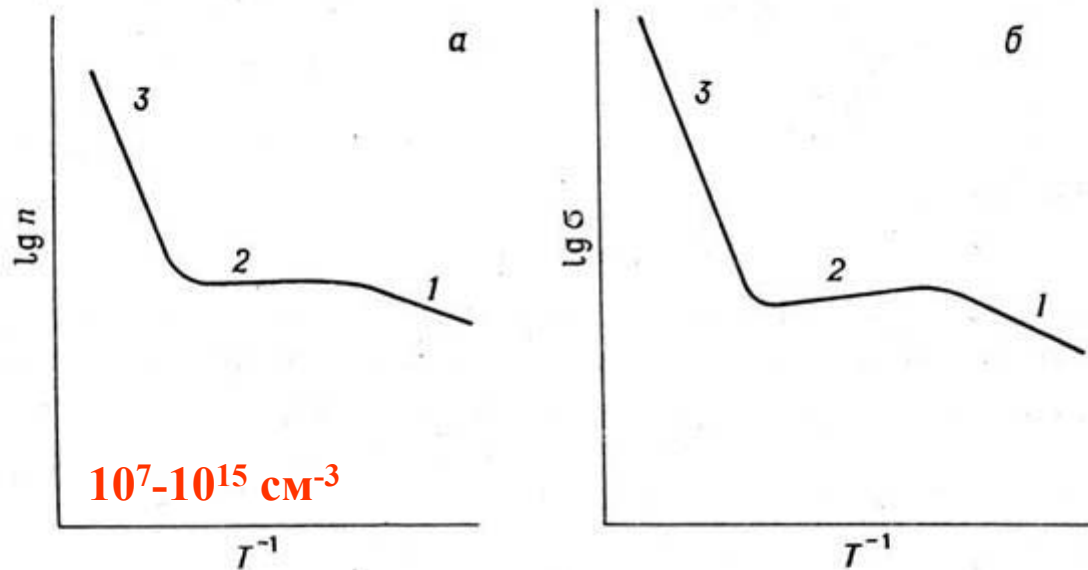
АО – МО – зоны (св., разр.)



n — p -Переход.

Собственная проводимость – проводимость кристалла, обусловленная дрейфом носителей заряда при их термическом возбуждении из валентной зоны в зону проводимости (концентрация электронов равна концентрации дырок, концентрация зависит от ширины запрещенной зоны: $n_i = p_i = CT^{-3/2} \exp(-E/kT)$). Проводимость за счет свободных носителей, делокализованных с примесных центров - **примесная** (n или $p = 2(NN_c)^{1/2} \exp(-E'/kT)$, N – общая концентрация примесных центров, N_c – плотность состояний в зоне проводимости (для электронов, в валентной зоне – для дырок), E' – энергия ионизации доноров/акцепторов ~ 0.01 - 0.1 эВ).

Проводимость

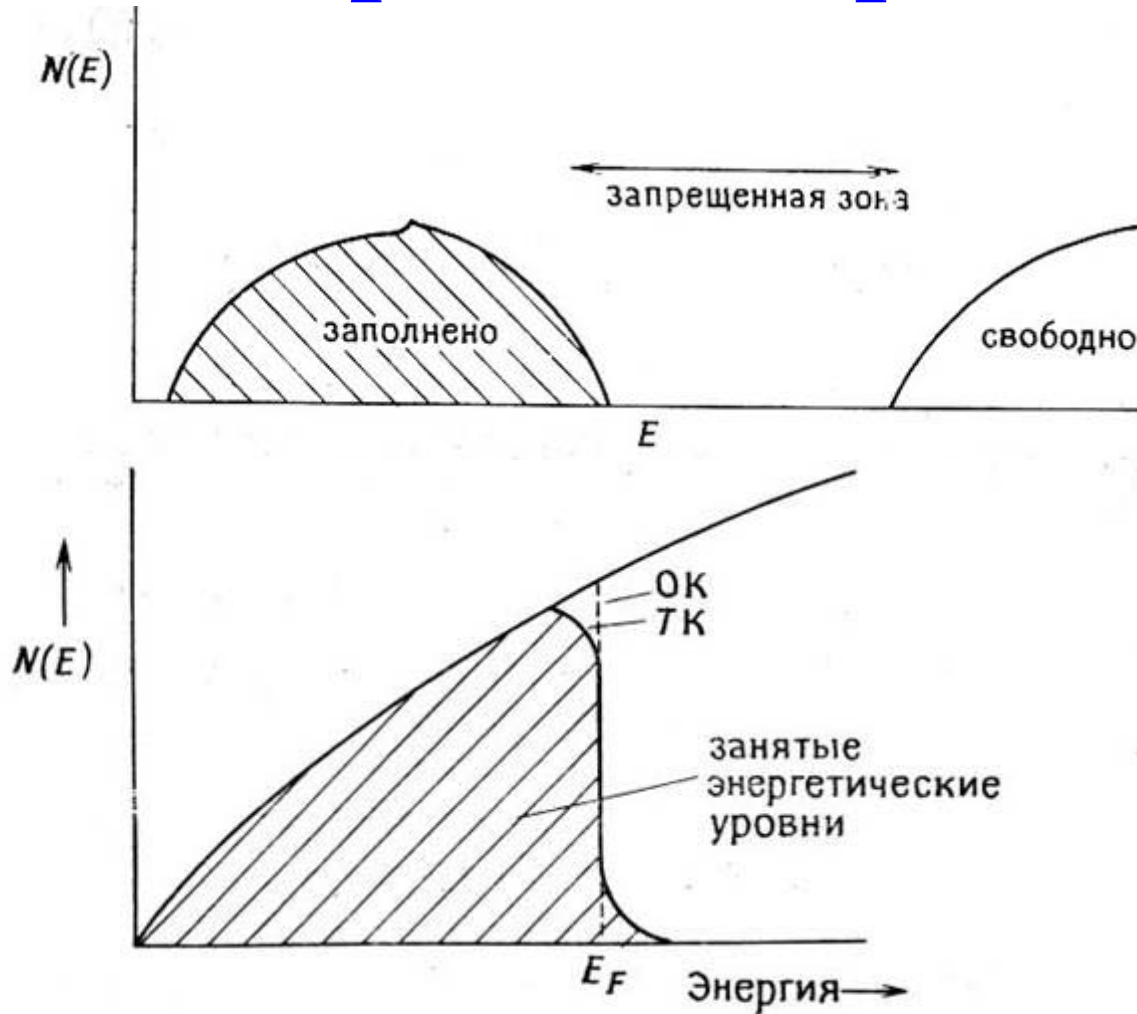


Температурные зависимости электропроводности (б) и концентрации носителей заряда (а) в полупроводниках. 1 — область примесной проводимости; 2 — область насыщения; 3 — область собственной проводимости.

Для увеличения протяженности области насыщения (2), в которой свойства полупроводников наименее чувствительны к температурным колебаниям, при практическом использовании полупроводников

- выбирают материалы с широкой запрещенной зоной,
- выбирают легирующие добавки, для которых донорные (акцепторные) уровни находятся вблизи края валентной зоны (зоны проводимости).

Уровни Ферми



Зависимость плотности электронных состояний от энергии в теории свободного электронного газа.

Эффект Холла (1879 г.)

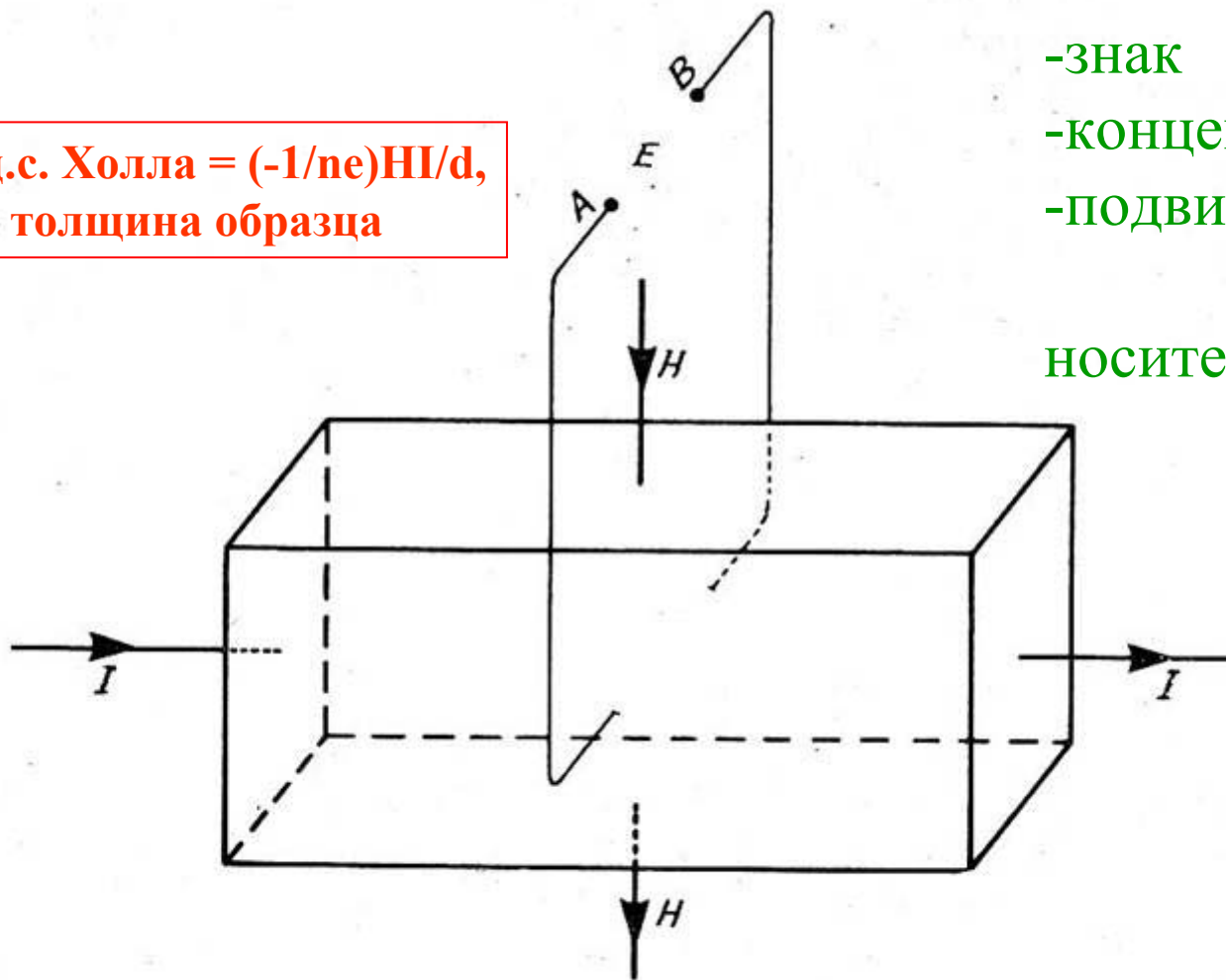
Э.д.с. Холла = $(-1/ne)HI/d$,
 d – толщина образца

-знак

-концентрация

-подвижность

носителей заряда



Схема, поясняющая возникновение эффекта Холла в проводнике.

Квазихимические приближения

Прописная буква – тип дефекта:

A, B, ... – атомы, V – вакансии (h – дырка, e – электрон).

Нижний индекс – в какой позиции находится дефект:

A_A – атом в регулярном узле, A_B – атом в «чужой» подрешетке, A_i – атом в междоузлии, V_i – свободное междоузлие.

Верхний индекс – (эффективный) заряд – заряд атомов или вакансий по отношению к нормальным составляющим решетки:

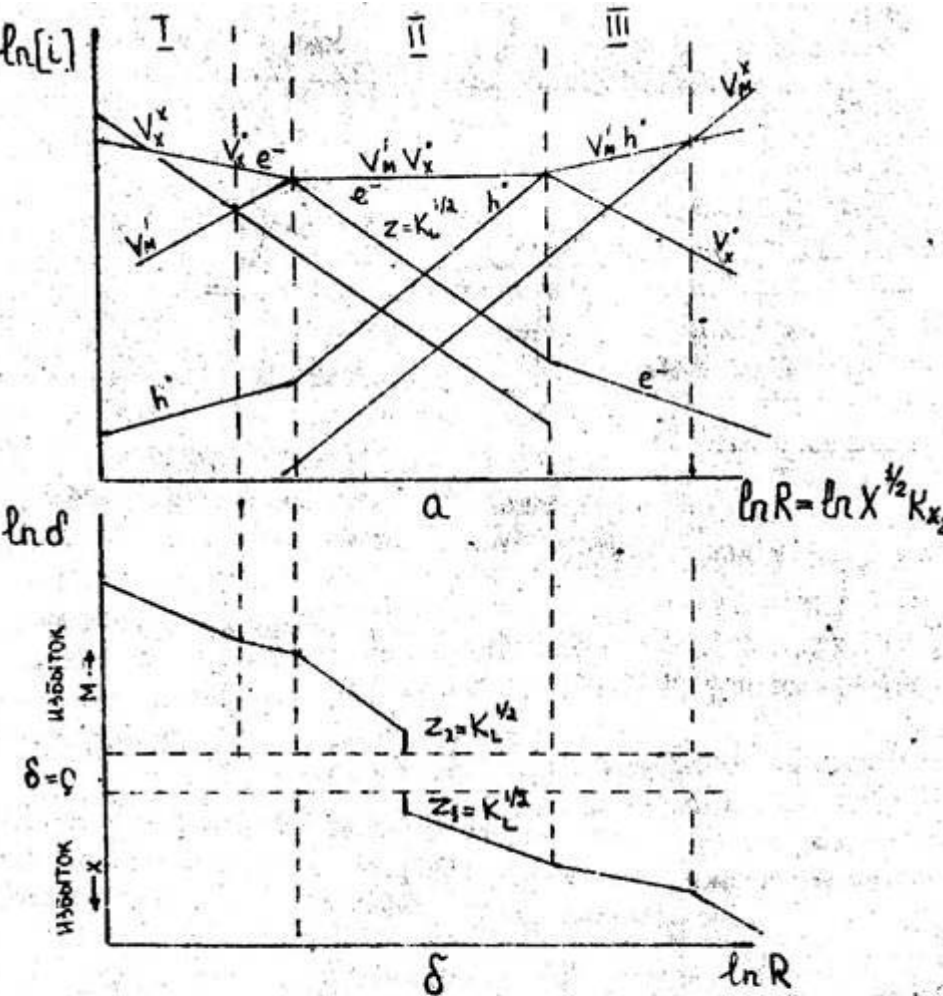
^x – нейтральный, [•] - положительный, [‘] – отрицательный

(количество надстрочных индексов соответствует величине заряда)

Дефекты рассматриваются как квазичастицы, к которым применимы законы сохранения заряда, вещества и количества окружающих данную позицию «противо»узлов (образование вакансии катиона должно автоматически привести к эквивалентным изменениям в анионной подрешетке и наоборот).

Дефекты Шоттки – вакансии (в катионной и анионной подрешетке), дефекты Френкеля – переход атома в междоузлие, антиструктурные дефекты – обмен эквивалентного атомов/ионов между подрешетками.

Оценка концентрации дефектов (1)



Зависимость концентрации точечных дефектов (а) и коэффициента нестехиометрии (б) кристалла МХ от парциального давления летучего компонента в газовой фазе для случая $K_s > K_L > K_b$

Бинарный кристалл МХ, находящийся в равновесии с газовой фазой, в которой при $T = \text{const}$ изменяется парциальное давление неметалла (и доминируют дефекты по Шоттке – «0»):

$$0 = V_M^x + V_X^x \quad (1), [V_M^x][V_X^x] = K_s$$

$$V_M^x = V_M' + h^+ \quad (2), [V_M'] \cdot p \cdot [V_M^x]^{-1} = K_a$$

$$V_X^x = V_X^+ + e^- \quad (3), [V_X^+] \cdot n \cdot [V_X^x] = K_b$$

$$0 = e' + h^+ \quad (4), n \cdot p = K_i$$

(n, p – концентрации электронов и дырок, s, a, b, i – константы равновесия процессов разупорядочения по Шоттки, по акцепторному, донорному типам и собственного электронного разупорядочения.)

$$(1)-(3): 0 = V_M' + V_X^+ \quad (5), [V_M'] [V_X^+] = K_s'$$

Электронейтральность и баланс узлов:

$$n + [V_M'] = p + [V_X^+] \quad (6)$$

$$\delta = [M_M^x] - [X_X^x] = [V_X^x] + [V_X^+] - [V_M^x] - [V_M'] \quad (7), \delta - \text{отклонение от стехиометрии}$$

Оценка концентрации дефектов (2)

Равновесие кристалла с газовой фазой:

$$\frac{1}{2} X_2 = X_X^x + V_M^x \text{ (9)}, [X_X^x][V_X^x]/p_{X_2}^{1/2} = [V_M^x]/p_{X_2}^{1/2} = K_{x2v}$$

По **методу аппроксимации Броуэра** строят графики зависимостей $\ln(i)=f(\ln R)$ и $\ln \delta = f(\ln R)$ (10), где i – концентрация того или иного типа дефектов, $R = K_{x2v} * p_{X_2}^{1/2}$

Предположим, что кристалл - ионный полупроводник. При низких парциальных давлениях неметалла $[V_M^x] \sim 0$, а $[V_X^x]$ – велика (ур. 1). Поэтому велики также (ур. 3) и концентрации V_X^\bullet и электронов.

Уравнение электронейтральности можно аппроксимировать как $n=[V_X^\bullet]$.

Следовательно, выполняются следующие соотношения:

$$[V_X^x] \sim R^{-1}$$

$$n \sim R^{-1/4}$$

(уменьшаются)

$$p \sim R^{1/2}$$

$$[V_M^x] \sim R^{1/2}$$

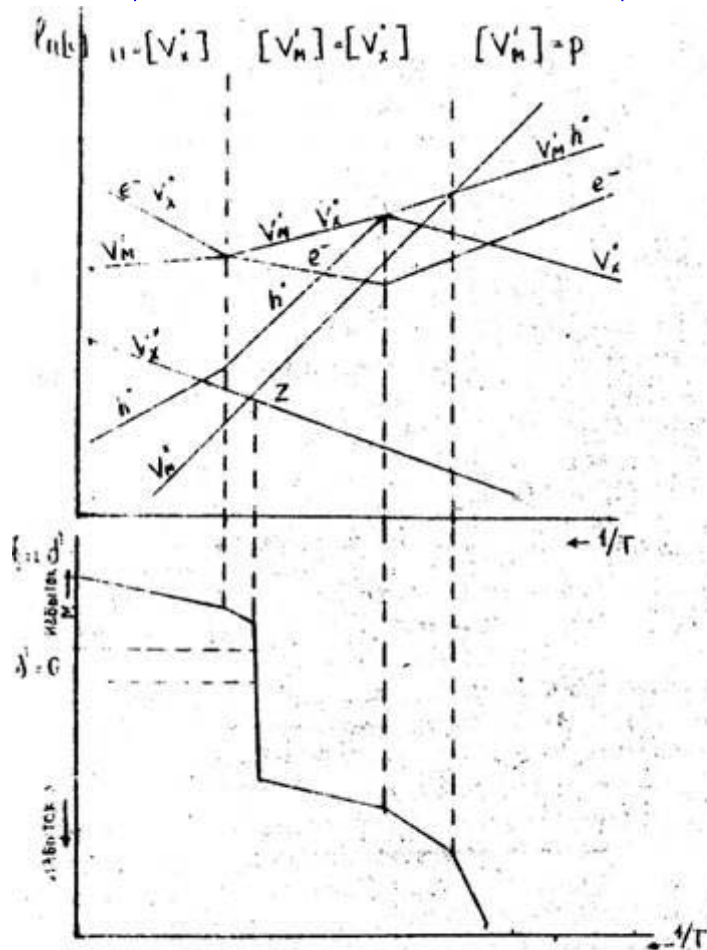
$$[V_M'] \sim R$$

(возрастают)

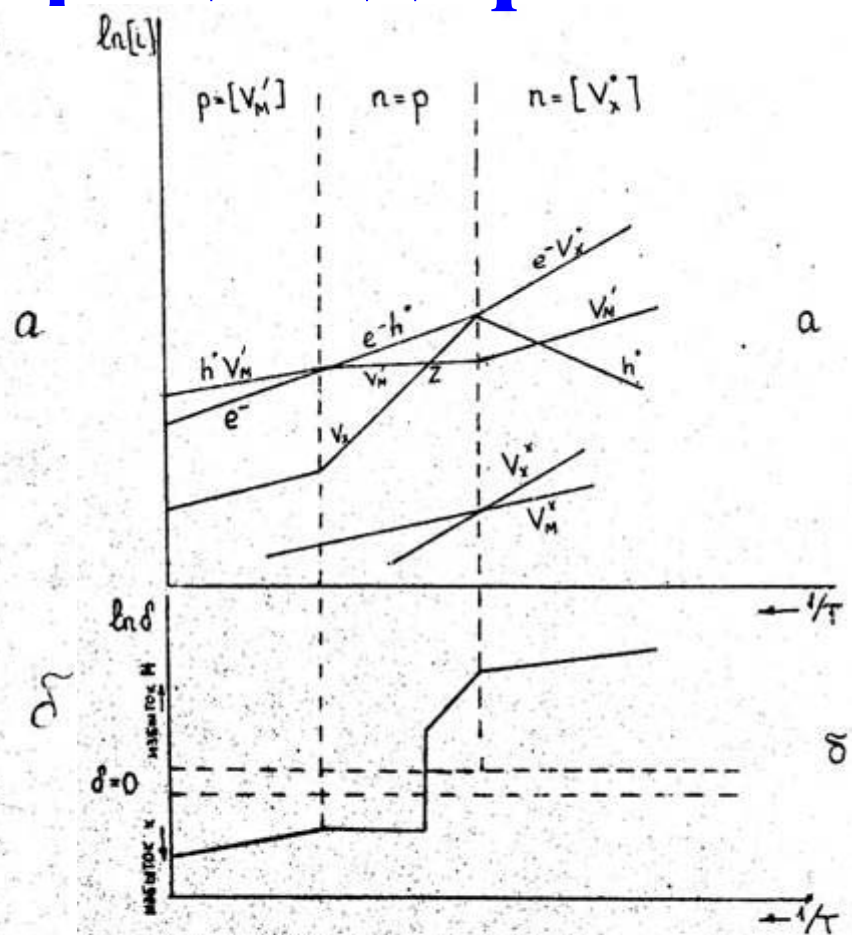
При увеличении R $[V_M'] = n$, а затем $> n$. Уравнение электронейтральности затем можно аппроксимировать как $[V_M'] = [V_X^\bullet]$.

♦ Изменение типа проводимости бинарного кристалла с изменением его состава (и/или состава газовой атмосферы). При низком p_{X_2} – электронная проводимость, а при высоком – дырочная.

Оценка концентрации дефектов (3)

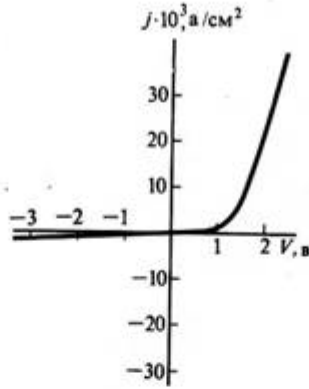
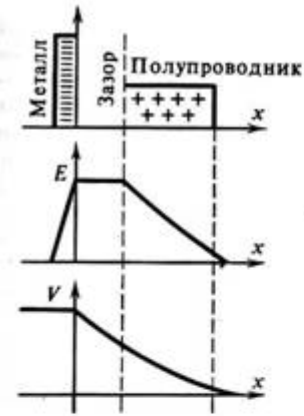


Зависимость концентрации точечных дефектов (а) и нестехиометрии (б) кристалла МХ от обратной температуры для случая, когда $K'_3 > K_1 > K_5$ и $p_{X_2} = \text{const}$, а энергии процессов разупорядочения (в кДж/моль) равны: $E_3 = 250$, $E'_5 = 80$, $E_{1a} = 20$, $E_a = 10$, $E_b = 10$, $E_{X_2V} = 30$.



Зависимость концентрации точечных дефектов (а) и коэффициента нестехиометрии (б) кристалла МХ от обратной температуры для случая, когда $K_1 > K_3 > K_5$, $p_{X_2} = \text{const}$ и следующих значений процессов разупорядочения (в кДж/моль): $E_1 = 20$, $E_a = 1.0$, $E_b = 1.0$, $E_3 = 80$, $E'_5 = 50$, $E_{X_2V} = 10$.

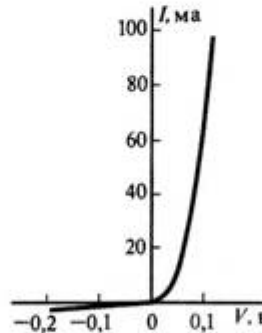
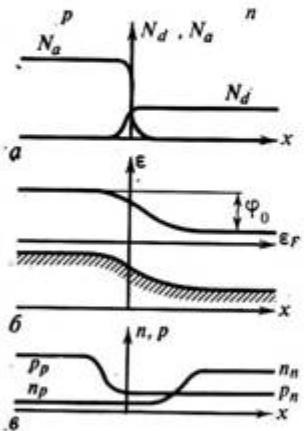
Контакт с металлом и р-п-р переход



Распределение заряда, напряженности поля и потенциала в приконтактном слое электронного полупроводника (контакт с металлом)

Вольт-амперная характеристика контакта Ag—ZnO

Односторонняя проводимость контактов металл-полупроводник — полупроводниковые выпрямители.



Распределение донорных N_d и акцепторных N_a примесей (а), потенциала (б) и свободных носителей (в) в кристалле с р-п-переходом

Вольт-амперная характеристика Ge-диода с р-п-переходом

... При контакте полупроводников р- и п- типов проводимость возможна тоже в одном направлении — полупроводниковый диод.

В эмиттере транзистора (Э) концентрация дырок \sim в 100 раз выше, чем в концентрация электронов в базе (Б). База — управляемая часть транзистора, определяющая ток на коллекторе (К).

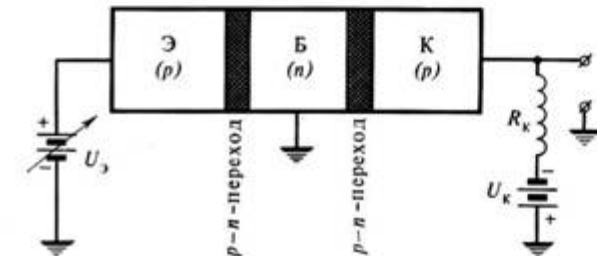
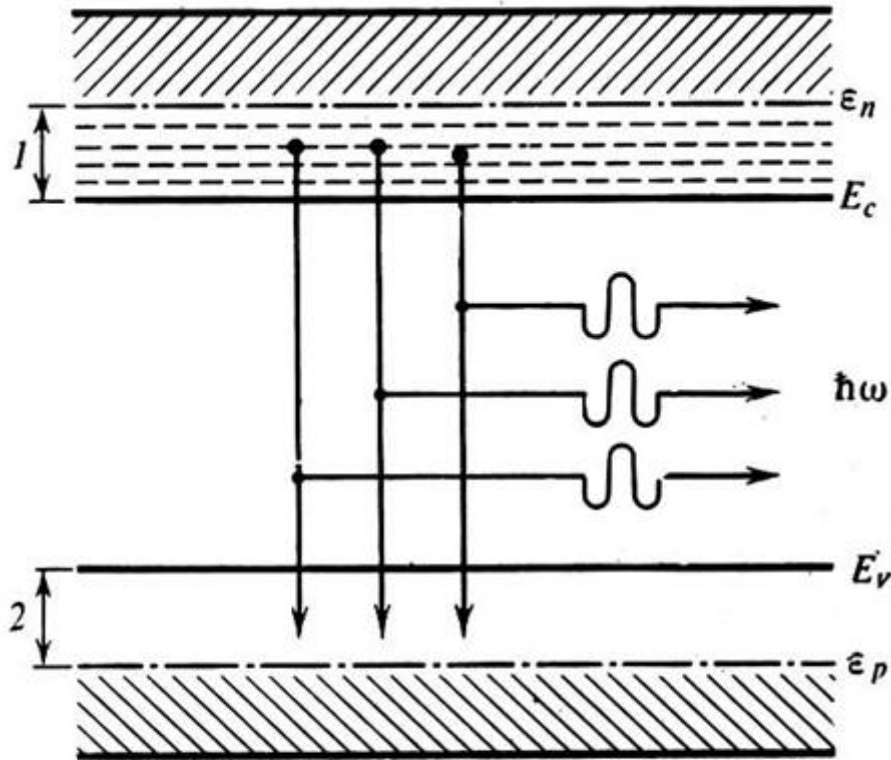


Схема р-п-р-транзистора

П/п лазеры



Межзонная инверсная заселенность уровней в полупроводниковом кристалле

ϵ_n и ϵ_p — квазиуровни Ферми электронов и дырок;
1 и 2 — области занятых и свободных состояний соответственно

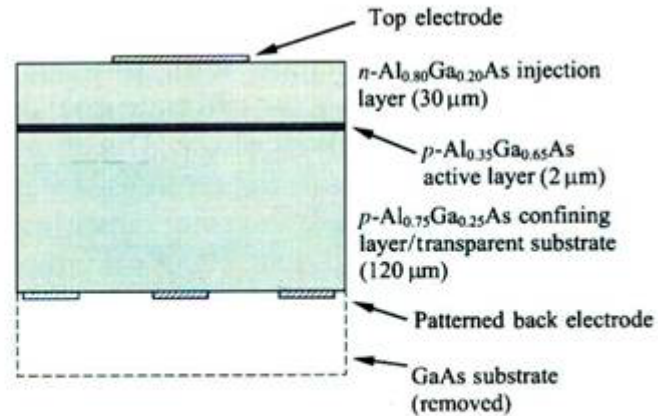
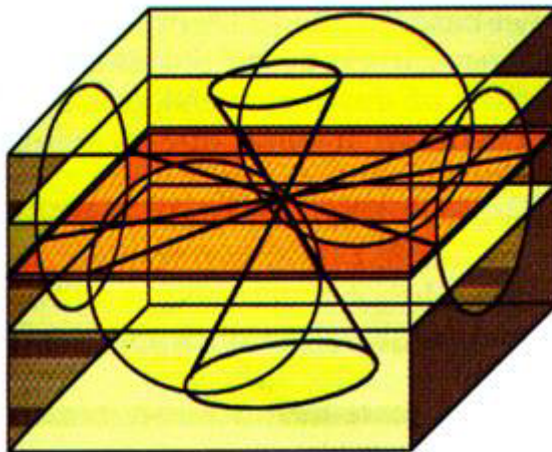
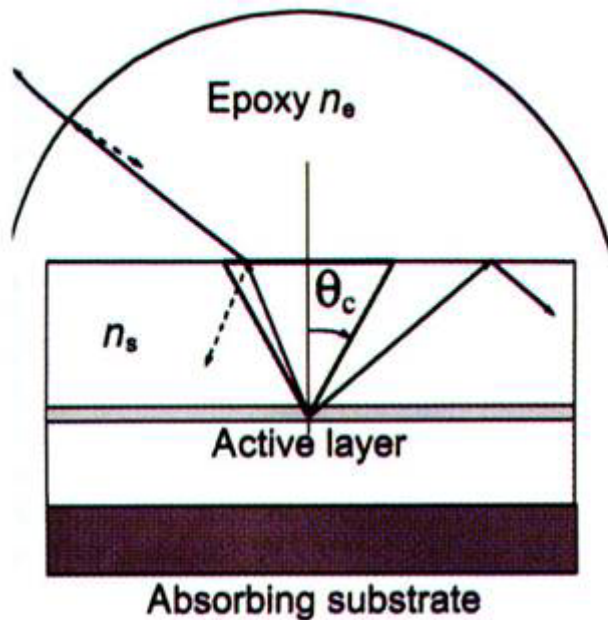
Получение стимулированного излучения возможно лишь при достижении инверсной заселенности уровней (отрицательная температура):

- нарушение внутризонного равновесия (перевод электронов из нижней части зоны проводимости в верхнюю, рекомбинация за 10^{-13} с)
- нарушение межзонного равновесия (перевод электронов в валентную зону, рекомбинация за $10^{-3} - 10^{-9}$ с)

Накачки:

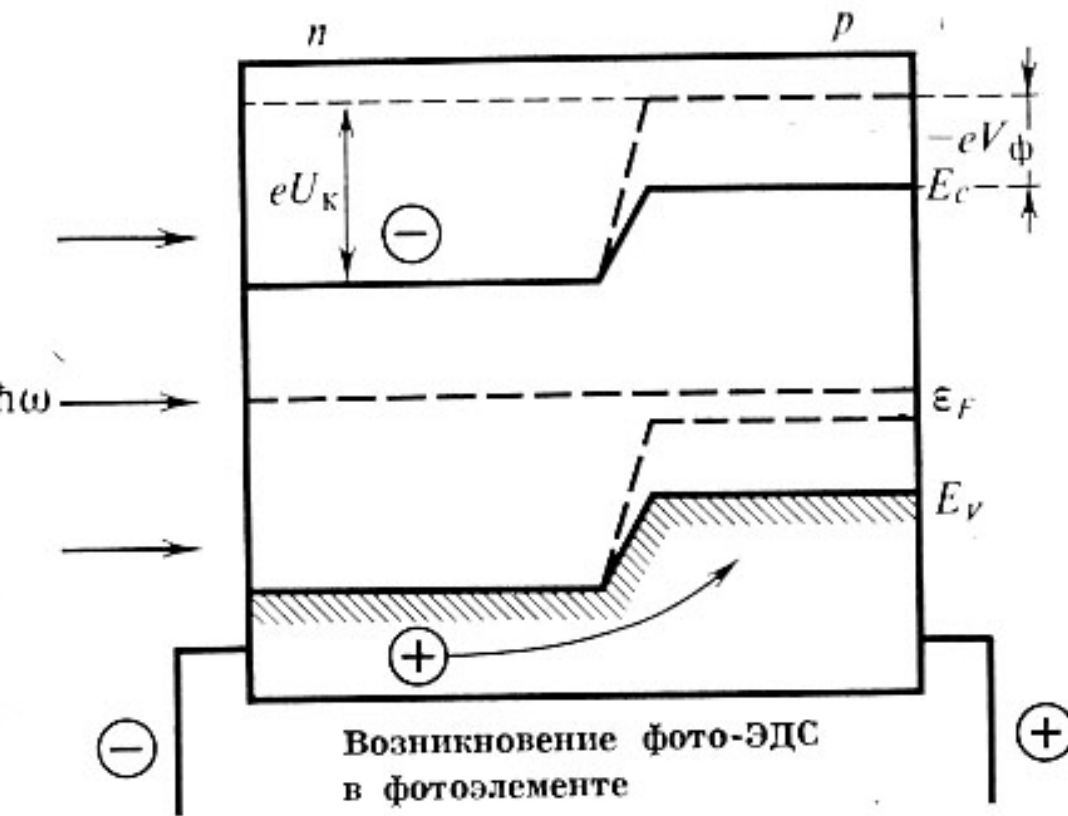
- оптическая,
- электронно-лучевая,
- инжекция электронов и дырок через p-n-переход (при приложении напряжения, снимающего потенциальный барьер перехода электронов между донорной и акцепторной частями, GaAs, InAs, InSb). Рекомбинация сопровождается интенсивным излучением фотонов.

Устройство «светодиода»



Typical chip structure for a high-brightness AlGaAs double-heterostructure LED chip using a transparent substrate

Фотоэлементы



Фототок

$$I_{\phi} = eRL,$$

R - количество

электронов, создаваемых светом в 1 с., L – диффузионная длина дырок.

-энергия квантов должна быть достаточно для генерации пар $e-h$,

-расстояние $p-n$ перехода от освещенной поверхности меньше диффузионной длины дырок.

Ток утечки:

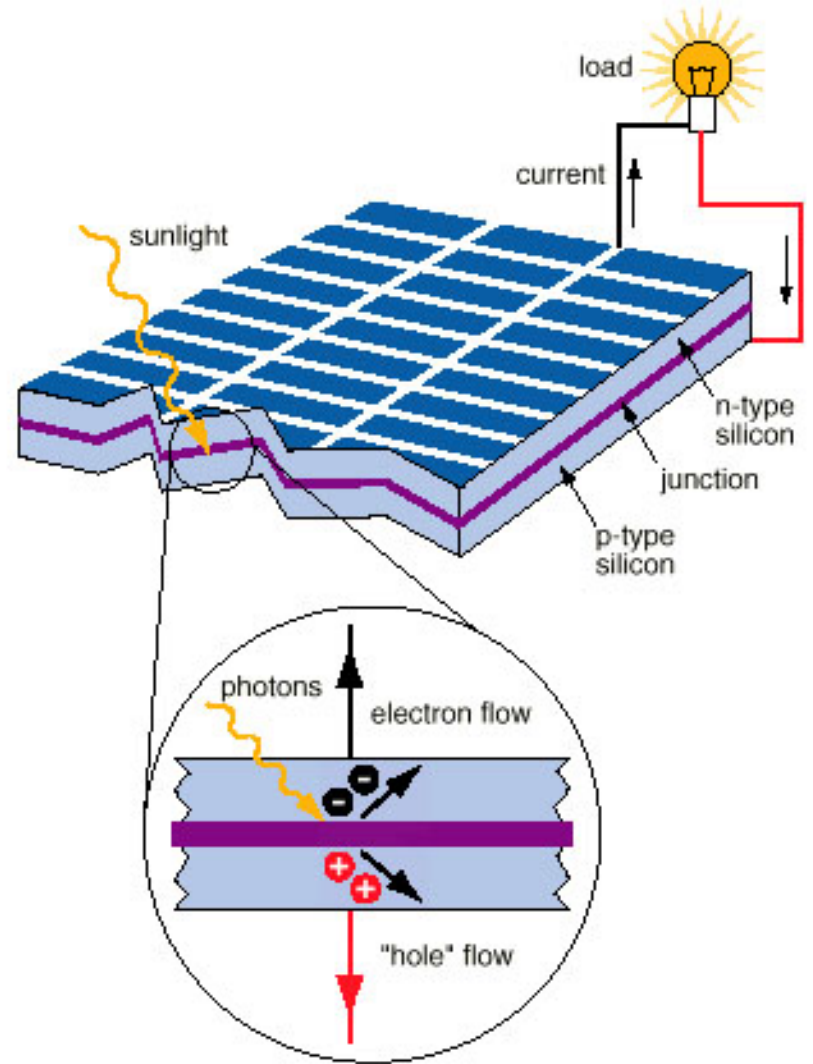
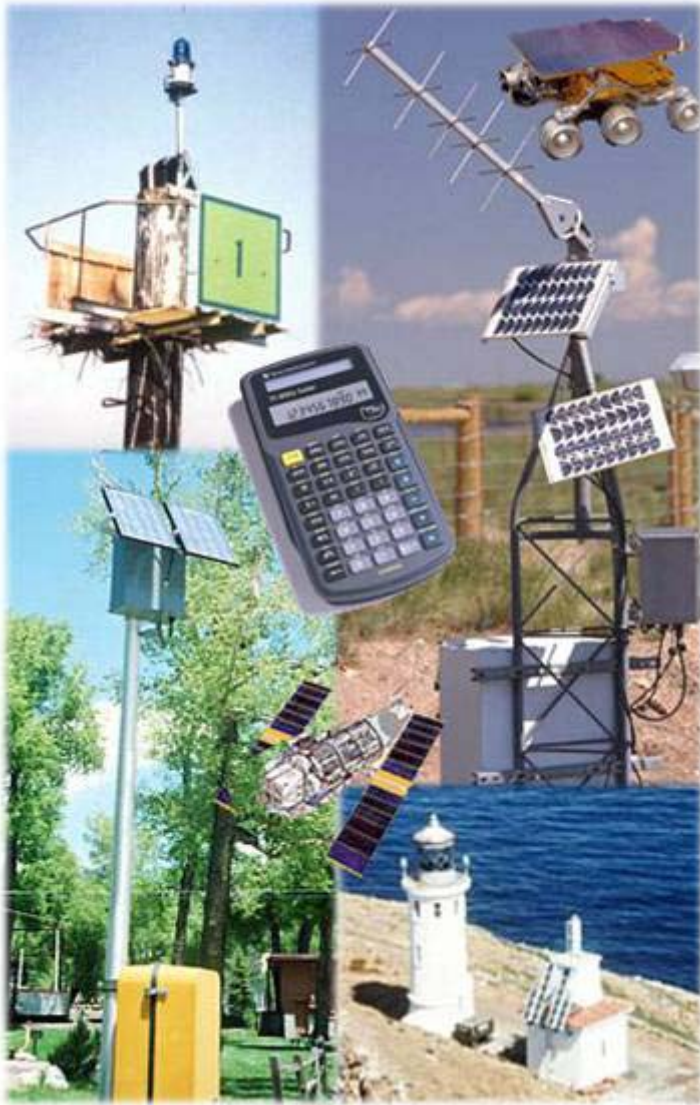
$$I_v = I_s (e^{(eV_{\phi}/kT)} - 1)$$

Холостой ход фотоэлемента (стационарное состояние):

$$V_{\phi} = (kT/e) \ln(1 + eRL/I_s)$$

КПД ~ 10-30%

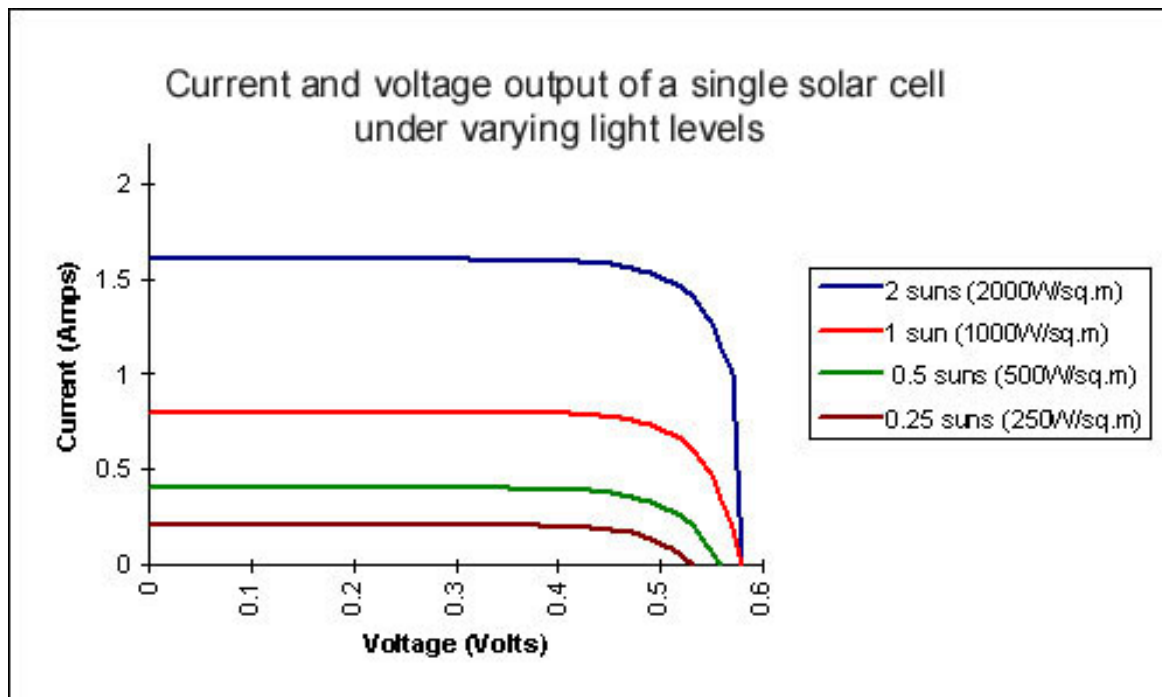
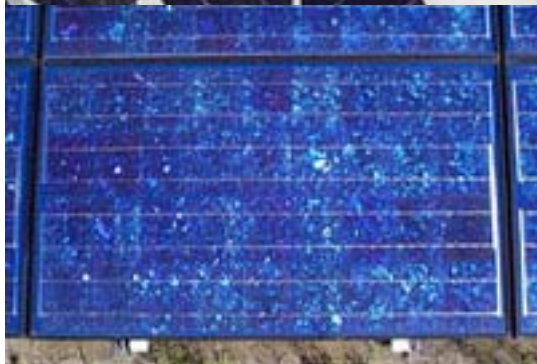
Преобразование солнечной энергии



<http://acre.murdoch.edu.au/refiles/pv/text.html>

Лекция 10. Полупроводники

Типы фотоэлементов

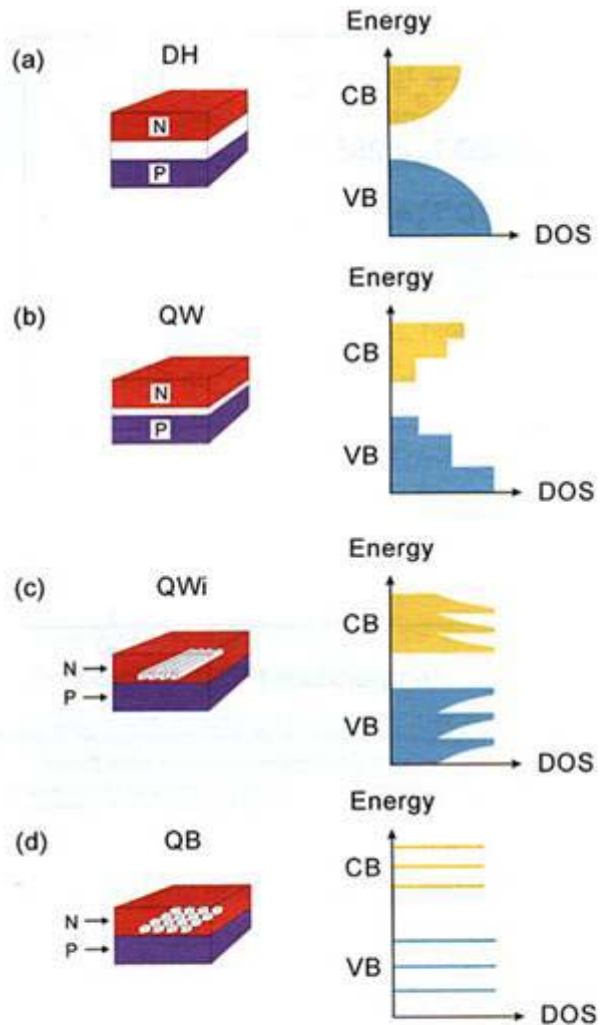


-Монокристаллические
-Поликристаллические
-альфа-кремний

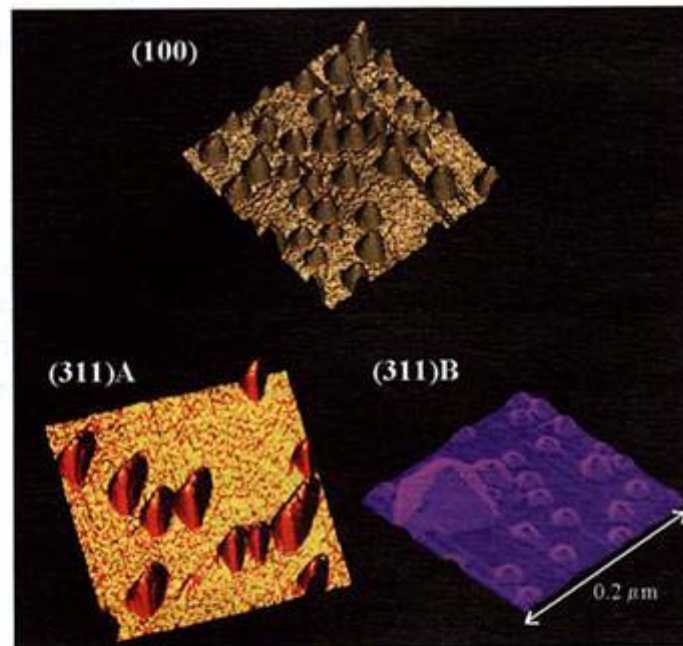
концентраторы⇒



Квантовые точки

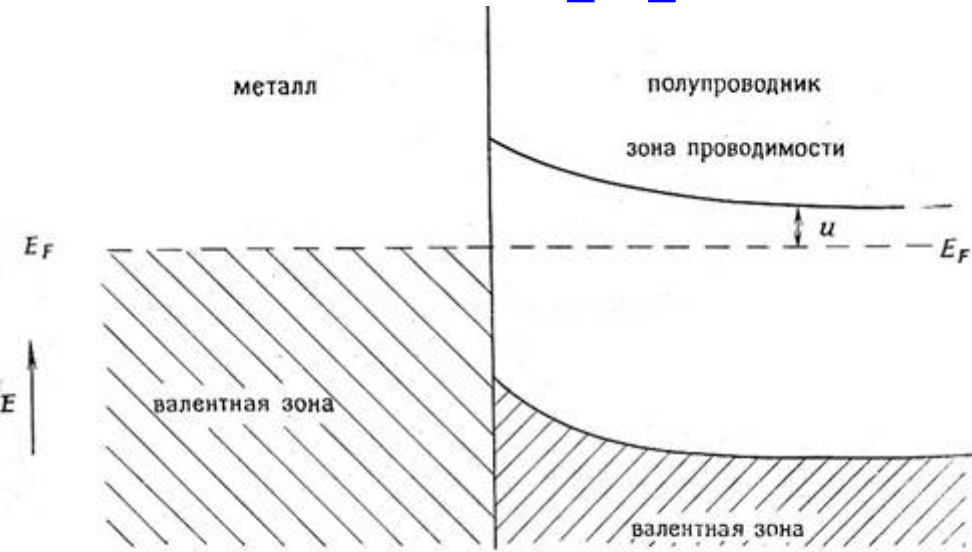


Schematic diagram of the density of states (DOS) in the conduction band (CB) and valence band (VB) for (a) a double heterostructure, (b) a quantum well, (c) a quantum wire, and (d) a quantum box laser.



Scanning tunneling microscope images (100 x 100 nm) of InAs/GaAs QDs grown by MBE on (100), (311)A, and (311)B GaAs substrates¹. As can be seen, using substrates with different orientations can control the shape of the QDs.

Эффект Пельтье



Зонная структура на границе металл — полупроводник, приводящая к возникновению э. д. с. Пельтье.

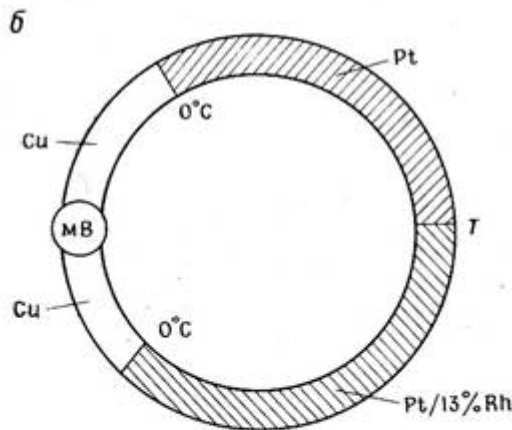
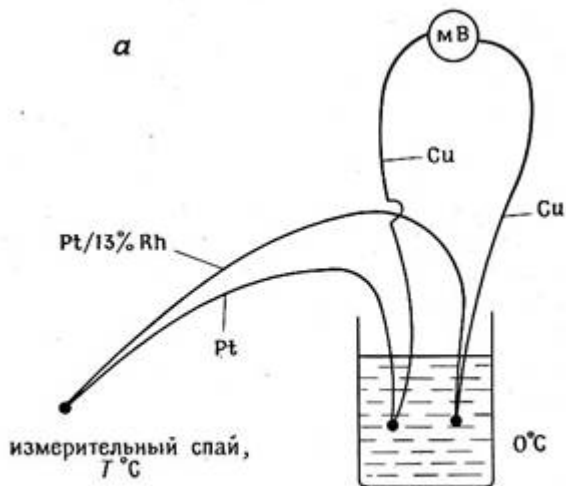
При пропускании электрического тока в определенном направлении на границе двух разнородных проводников выделяется теплота (или поглощается в зависимости от направления пропускания тока) — электроны переходят из одного проводника в другой, пока не возникнет эдс, препятствующая дальнейшему переходу (разные положения уровней Ферми).



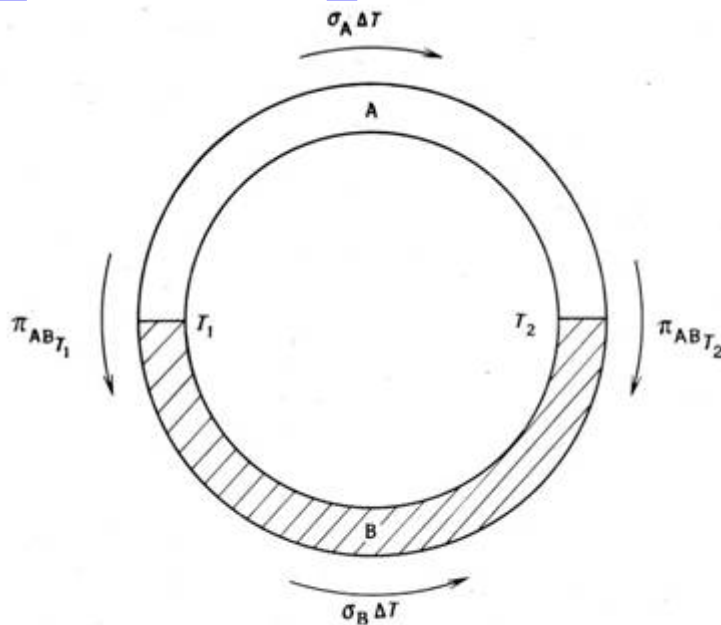
Эффект Томсона.

Наличие градиента температуры вдоль однородного проводника приводит к эдс — из-за разности распределений электронов проводимости по энергиям на холодном и горячих концах проводника.

Термопары



при 0°C : $\pi_{\text{Pt,Cu}} - \pi_{\text{Pt/13\%Rh,Cu}} = \pi_{\text{Pt,Pt/13\%Rh}}$
 Схема цепи с термопарой.



Эффект Пельтье и Томсона в термопаре.

В обоих контактах (измерительный и холодный спай) возникает как эдс Пельтье, так и эдс Томсона (различны температуры и температурные градиенты). Результирующая по всему контуру эдс равна их алгебраической сумме и, как правило, отлична от нуля. В результате по контуру будет идти ток, зависящий от разности температур спаев (эффект Зеебека).

Получение полупроводников

- Рост монокристаллов методом Чохральского или Бриджмена, механическая обработка (полупроводниковая техника)
- Напыление тонких и толстых пленок (фотоэлементы, солнечные источники тока)
- Фотолитография и CVD (большие интегральные схемы — компьютерная техника)
- Жидкофазная эпитаксия (элементы солнечных батарей)
- ...

Применение

- Транзисторы
- БИС
- Термисторы
- Фотоэлементы
- Фотодиоды
- П/п лазеры
- Преобразование солнечной энергии в электрическую

Контрольные вопросы

1. Какие основные параметры / свойства отличают полупроводники от металлов и диэлектриков?
2. Какие легирующие добавки вызовут в германии образование донорных и акцепторных уровней? Опишите это с помощью квазихимических символов. Какой уровень легирующих добавок обычно используется в полупроводниковой технике и какова чистота обычно используемых материалов?
3. Что такое p-n-p переход и почему он произвел в свое время переворот в электронике? Существуют ли устройства с «n-p-n переходом» и почему?
4. В каких случаях собственная проводимость полупроводника может быть выше примесной и наоборот?
5. Как с помощью эффекта Холла измеряют концентрацию и подвижность носителей заряда?
6. На каком принципе работают фотоэлементы? Как управлять их спектральной чувствительностью?
7. Какие максимальные КПД достигнуты сейчас для преобразования солнечной энергии в электрическую и как можно повысить этот коэффициент?
8. За счет чего в полупроводниковых лазерах достигается «отрицательная» абсолютная температура (почему говорят об «отрицательной» температуре)?
9. Опишите устройство термопары (кратко). На каких принципах основано измерение температуры с помощью термопар? Приведите наиболее типичные комбинации сплавов, используемых для низко- и высокотемпературных термопар.

Литература

1. А.Вест, Химия твердого тела, т.2
2. Современная кристаллография, т.4
3. Ю.Д.Третьяков, Химия нестехиометрических окислов, М.:МГУ, 1974, 363 с.
4. Ю.Д.Третьяков, Твердофазные реакции, М.:Химия, 1978, 359 с.
5. Ф.Крегер, Химия несовершенных кристаллов, М.:Мир, 1969, 654 с.